

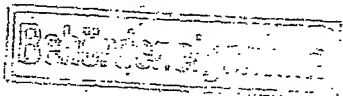
51

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



52



Int. Cl.:

B 01 j, 9/04

C 07 b

C 07 c

C 07 c

C 07 c

Deutsche Kl.:

12 g, 4/01

12 o, 27

12 o, 19/03

12 q, 3

12 q, 14/02

10

11

21

22

43

# Offenlegungsschrift 1941 633

Aktenzeichen: P 19 41. 633.2

Anmeldetag: 16. August 1969

Offenlegungstag: 4. März 1971

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum: —

33

Land: —

31

Aktenzeichen: —

54

Bezeichnung:

Verfahren zur Durchführung von exothermen Reaktionen zwischen einem Gas und einer Flüssigkeit

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder:

Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG, 6700 Ludwigshafen

Vertreter: —

72

Als Erfinder benannt:

Schuster, Ludwig, Dr.; Raff, Paul, Dr.; 6700 Ludwigshafen;  
Hoffmann, Herwig, Dr., 6710 Frankenthal; Schneider, Rolf, Dr.,  
6800 Mannheim; Flickinger, Erich, Dr., 6741 Frankweiler

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960):  
Prüfungsantrag gemäß § 28 b PatG ist gestellt

DT 1941 633

Unser Zeichen: O.Z. 26 314 Ste/Ot

6700 Ludwigshafen, 15. August 1969

Verfahren zur Durchführung von exothermen Reaktionen zwischen einem Gas und einer Flüssigkeit

Es ist bekannt, exotherme Reaktionen zwischen Gasen und Flüssigkeiten in Gegenwart von festen Katalysatoren, z.B. die Reaktion von Acetylen und Formaldehyd zu Butindiol (vgl. Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, Band 3 (1953), Seiten 109 bis 119, in der Weise auszuführen, daß man die Flüssigkeit in Füllkörperkolonnen über den als Füllkörper verwendeten Katalysator herabrieseln läßt, während gleichzeitig das Gas im Gleichstrom geführt wird. Bei diesem sogenannten Rieselfverfahren wird jedoch nur eine schlechte Raumzeitausbeute erzielt. Wegen der schwierigen Wärmeabführung werden wegen des Auftretens von lokalen Temperaturspitzen sehr leicht Nebenprodukte gebildet und bzw. oder Katalysator-schädigungen verursacht.

Aus dem A.I.Ch.E. Journal, Band 10, (1964), Seiten 951 bis 957, ist bekannt, daß beim Hindurchleiten eines Gases und einer Flüssigkeit im Gleichstrom durch eine mit Füllkörpern gefüllte Kolonne je nach der Belastung der Kolonne durch Gas und Flüssigkeit die folgenden Strömungsarten auftreten:

1. Im Rieselbereich rieselt die Flüssigkeit über die Füllkörperpackung und die Gasphase fließt kontinuierlich durch die Zwischenräume zwischen den Füllkörpern. Die Flüssigkeit fließt als laminarer Film über die einzelnen Füllkörper.
2. Bei der sogenannten Übergangsströmung (transition flow) bewegt sich die Flüssigkeit in einer Art turbulenter Strömung durch das Füllkörperbett.
3. Bei der pulsierenden Strömung durchlaufen Pulsationen in Form von Wellen höherer Dichte mit einer bestimmten Frequenz die Füllkörperschule.

109810/2199

Es wurde nun gefunden, daß sich exotherme Reaktionen zwischen einem Gas und einer Flüssigkeit in Gegenwart fester Katalysatoren, durch Hindurchleiten des Gases und der Flüssigkeit im Gleichstrom durch ein Füllkörper enthaltendes, vorzugsweise langgestrecktes Reaktionsgefäß, vorteilhaft durchführen lassen, wenn man Gas und Flüssigkeit in Form der Übergangsströmung, wie sie aus A.I.Ch.E. Journal, Band 10, (1964), Seiten 952 bis 953, bekannt ist, durch das Füllkörper enthaltende Reaktionsgefäß hindurchleitet.

Bei dem neuen Verfahren wird das Füllkörperbett von einem innigen Gemisch von Gas und Flüssigkeit durchströmt. Daher werden die Reaktionsprodukte aus Gas und Flüssigkeit in wesentlich höherer Raumzeitausbeute erhalten als bei der Herstellung nach dem Rieselfverfahren. Die Reaktionswärme läßt sich sehr leicht ableiten, ohne daß örtliche Temperaturspitzen auftreten. Hierdurch wird die Bildung von Nebenprodukten weitgehend verhindert, so daß die Reaktionsprodukte in einer höheren Reinheit erhalten werden als nach den bekannten Verfahren.

Das als Ausgangsstoff zu verwendende Gas, wie Kohlendioxid, Kohlenmonoxid, Äthylen, Wasserstoff, Acetylen, Sauerstoff, kann als solches oder in Verdünnung mit Inertgasen, wie Stickstoff, verwendet werden. Ebenso kann die Flüssigkeit in reiner Form oder als Mischung mit unter den Reaktionsbedingungen inerten Flüssigkeiten, z.B. organischen Lösungsmitteln oder dem Reaktionsprodukt selbst, angewendet werden. Außerdem kann die Flüssigkeit eine Lösung eines festen oder gasförmigen Ausgangsstoffes in einem inerten Lösungsmittel sein.

Die exotherme Reaktion zwischen Gas und Flüssigkeit wird in Gegenwart fester Katalysatoren durchgeführt. Der Katalysator kann als solcher oder nach Auftragen auf einem inerten Trägermaterial als Trägerkatalysator verwendet werden. Im allgemeinen dient der Katalysator gleichzeitig als Füllkörper. Es ist jedoch auch möglich, neben den katalytisch

wirksamen Füllkörpern inerte Füllkörper zu verwenden. Die Füllkörper können beispielsweise die Form von Kugeln, Ringen, Zylindern oder Tabletten aufweisen. Bei der Verwendung von kugelförmigen Füllkörpern weisen die Kugeln im allgemeinen einen Durchmesser zwischen 2 und 8 mm auf. Als zylinderförmige Füllkörper werden im allgemeinen Zylinder mit einer Länge von 2 bis 15 mm und einem Durchmesser zwischen 2 und 6 mm verwendet. Nicht kugel- oder zylinderförmige Füllkörper weisen im allgemeinen ein Volumen auf, das dem der kugelförmigen Füllkörper entspricht.

Das Verfahren ist insbesondere für solche exothermen Reaktionen zwischen einem Gas und einer Flüssigkeit in Gegenwart fester Katalysatoren geeignet, zu deren Durchführung ein enger Temperaturbereich einzuhalten ist, d.h. für Reaktionen, bei denen sich das Auftreten von Temperaturschwankungen während der Reaktion bzw. das Auftreten von örtlichen Temperaturspitzen als ungünstig erweist. Unter engem Temperaturbereich ist im allgemeinen eine Schwankungsbreite von  $\pm 20^{\circ}\text{C}$ , vorzugsweise von  $\pm 5^{\circ}\text{C}$  zu verstehen. Das Verfahren ist daher z.B. vorteilhaft geeignet für die katalytische Hydrierung und für die Äthinylierungsreaktion. Weitere geeignete Reaktionen sind z.B. die Oxydation von Kohlenwasserstoffen, wie Cyclohexan, p-Xylol mit molekularem Sauerstoff, die Halogenierung von Kohlenwasserstoffen. Bei der Anwendung des neuen Verfahrens auf die einzelnen Reaktionen werden im allgemeinen die für die Reaktion üblichen allgemeinen Reaktionsbedingungen, wie feste Katalysatoren, Temperatur nicht berührt. Die durch das neue Verfahren bedingte raschere und intensivere Durchmischung von Gas und Flüssigkeit kann jedoch von Einfluß sein auf die Reaktionsgeschwindigkeit, wobei es ggf. zweckmäßig ist, die Verfahrensparameter, wie mittlere Verweilzeit, Temperatur und Katalysatormenge, die bei einer technischen Arbeitsweise sich als optimal erwiesen haben, aufgrund der neuen höheren Reaktionsgeschwindigkeit erneut zu optimieren.

Es ist ein wesentliches Merkmal des neuen Verfahrens, daß Gas und Flüssigkeit in Form der Übergangsströmung, wie sie in A.I.Ch.E. Journal, Band 10 (1964), Seiten 952 bis 953 beschrieben ist, durch das Füllkörper enthaltende Reaktionsgefäß hindurchgeleitet werden. Im Gegensatz zu den in der genannten Literaturstelle aus A.I.Ch.E. Journal beschriebenen Ergebnissen, daß beim Übergang von der Rieselströmung zur Übergangsströmung und von der Übergangsströmung zur pulsierenden Strömung keine scharfe Änderung der Druckdifferenz  $\Delta p$  zwischen Zuführung der Flüssigkeit zum Reaktionsgefäß und Abführung der Flüssigkeit aus dem Reaktionsgefäß auftritt, haben wir gefunden, daß der Übergang von der Rieselströmung zur Übergangsströmung durch einen plötzlichen Anstieg der Druckdifferenz  $\Delta p$  gekennzeichnet ist (vgl. Fig.1).

Die Einstellung der Übergangsströmung kann nun beispielsweise auf visuelle Weise und/oder durch Messung der Druckdifferenz  $\Delta p$  erfolgen. Visuell wird die Übergangsströmung beispielsweise in der in A.I.Ch.E. Journal, Band 10 (1964), Seiten 952 bis 953 beschriebenen Weise eingestellt. Die Einstellung der Übergangsströmung durch Messung der Druckdifferenz  $\Delta p$  erfolgt z.B. in der Weise, daß man die für die Umsetzung vorgesehene Belastung des Reaktionsgefäßes mit Gas, gemessen in Normalvolumenteilen je Zeiteinheit, einstellt und beginnend bei einer Belastung  $F$  des Reaktionsgefäßes mit Flüssigkeit, gemessen in Volumenteilen je Zeiteinheit, von etwa 0 an steigende Mengen Flüssigkeit durch das Reaktionsgefäß hindurchleitet. Hierbei wird zunächst der Rieselbereich durchlaufen, der durch einen nahezu linearen langsamen Anstieg der Druckdifferenz  $\Delta p$  mit steigender Belastung  $F$  gekennzeichnet ist. Bei weiterer Steigerung der Flüssigkeitsbelastung  $F$  wird der Beginn des Bereiches der Übergangsströmung durch einen plötzlichen zunehmend steileren Anstieg der Druckdifferenz  $\Delta p$  angezeigt. Im allgemeinen ist der Bereich der Übergangsströmung dann erreicht, wenn der Anstieg der Druckdifferenz  $\Delta p$  mit steigender Belastung  $F$ , ausgedrückt als  $\frac{\delta(\Delta p)}{\delta F}$ , um mindestens den Faktor 2, vorzugsweise um den Faktor 3, größer ist als der durchschnittliche Anstieg im Rieselbereich. Mit weiterer Steigerung der Flüssigkeitsbelastung  $F$  erfolgt der Anstieg wieder linear, jedoch nun wesentlich steiler als

im Bereich der Rieselströmung (vgl. Fig. 1). Mit weiterer Steigerung der Flüssigkeitsbelastung  $F$  wird der Bereich der Übergangsströmung schließlich durchlaufen, und es wird der Bereich der pulsierenden Strömung erreicht, der durch die von den Pulsationen hervorgerufenen Schwankungen der Druckdifferenz  $\Delta p$  gekennzeichnet ist. Die Schwankungen erfolgen etwa mit der Frequenz der Pulsationen.

Für die Umsetzung werden vorzugsweise langgestreckte Reaktionsgefäße verwendet. Die Reaktionsgefäße können einen Querschnitt in beliebiger Form, beispielsweise in Form eines Quadrates oder einer Ellipse aufweisen. Im allgemeinen verwendet man zylinderförmige Reaktionsgefäße. Das Verhältnis von Durchmesser zu Länge des Reaktionsgefäßes beträgt im allgemeinen 1 zu 2 bis 1 zu 60, vorzugsweise 1 zu 10 bis 1 zu 40. Die Reaktionsgefäße können senkrecht oder waagrecht ausgerichtet sein und auch Zwischenlagen einnehmen. Vorzugsweise werden jedoch senkrecht stehende Reaktionsgefäße verwendet.

Das Verfahren der Erfindung kann diskontinuierlich und kontinuierlich ausgeführt werden. Bei Anwendung der in der Technik üblichen Säulen wird im allgemeinen bei einmaligem Durchsatz der Flüssigkeit kein vollständiger Umsatz erzielt. In diesem Falle führt man die Reaktionsflüssigkeit zweckmäßig mehrfach, z.B. dreimal bis dreißigmal, im Kreislauf durch die mit Füllkörpern gefüllte Säule. Es ist jedoch auch möglich, bei einmaligem Durchsatz der Flüssigkeit vollständigen Umsatz zu erreichen, indem man sehr lange, schmale Füllkörperkolonnen verwendet, z.B. solche Füllkörperkolonnen, deren Verhältnis von Länge zu Durchmesser zwischen 1 zu 50 bis 1 zu 100 liegt.

Das Verfahren wird z.B. in der Weise kontinuierlich ausgeführt, daß man das Reaktionsgemisch im Kreise durch das Füllkörper-Gefäß hindurchleitet, wobei man die Ausgangsstoffe dem im Kreise geführten Reaktionsgemisch vor dem Eintritt in das Reaktionsgefäß zuführt und das Reaktionsprodukt dem im Kreise geführten Reaktionsgemisch nach Verlassen der Reaktionszone

entnimmt. Man kann das kontinuierliche Verfahren auch in der Weise ausführen, daß man das Reaktionsgemisch mehrere, z.B. 3 bis 5 hintereinander geschaltete Umlaufapparaturen durchlaufen läßt.

Bei der Anwendung des neuen Verfahrens auf die Äthinylierungsreaktion, d.h. die Herstellung von Alkinolen und bzw. oder Alkindiolen durch Umsetzung von Acetylenen mit Aldehyden in Gegenwart von Schwermetall-Acetyliden und ggf. in Gegenwart von basischen Mitteln, werden in der Regel Acetylde von Schwermetallen der ersten oder zweiten Gruppe des Periodensystems als feste Katalysatoren verwendet. Die Schwermetall-Acetylde können als solche für die Reaktion eingesetzt werden. Es ist jedoch auch möglich, die Schwermetalle selbst oder deren Salze einzusetzen, welche dann zu Beginn der Umsetzung in die entsprechenden Acetylde umgewandelt werden. Geeignete Schwermetalle sind beispielsweise Silber, Gold, Quecksilber und insbesondere Kupfer. Bei der Verwendung von Schwermetallsalzen ist die Art des Anions nicht kritisch. Als Schwermetallsalze kommen beispielsweise Kupferphosphat, Kupferacetat, Kupfer(I)-chlorid, Kupfer(II)-chlorid, Kupferacetat, Kupferformeat, Silbernitrat oder Quecksilberchlorid in Betracht. Die Schwermetall-Acetylde werden vorzugsweise nach dem Auftragen auf geformtes Trägermaterial, welches gleichzeitig als Füllkörper dient, verwendet. Geeignete Trägermaterialien sind beispielsweise Aluminiumoxid, Tierkohle, Kieselgur und insbesondere Kieselgel.

Die Äthinylierung wird zweckmäßig in Gegenwart eines inerten Lösungs- oder Verdünnungsmittels, wie Alkohole, Äther, Ester, Carbonamide, aromatische und aliphatische, Kohlenwasserstoffe oder Wasser ausgeführt. Es seien hier beispielsweise genannt Äthanol, Isobutanol, n-Butanol, Äthylglycol, Dioxan, Tetrahydrofuran, Dimethylformamid, N-Methylpyrrolidon. Man kann auch das Endprodukt selbst oder überschüssigen flüssigen Ausgangsstoff als Verdünnungsmittel verwenden.

Für die Äthinylierung werden Alkylacetylene, vorzugsweise

solche mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, Arylacetylene, vorzugsweise solche mit bis zu 12 Kohlenstoffatomen sowie Alkenyl- und Alkinylacetylene mit vorzugsweise 4 bis 6 Kohlenstoffatomen und insbesondere Acetylen selbst verwendet. Es seien beispielsweise genannt Methylacetylen, Äthylacetylen, Phenylacetylen, Vinylacetylen, Diacetylen.

Für die Äthinylierung werden aromatische Aldehyde mit vorzugsweise bis zu 11 Kohlenstoffatomen und insbesondere aliphatische Aldehyde verwendet. Die aliphatischen Aldehyde weisen im allgemeinen 1 bis 12, vorzugsweise 1 bis 6 Kohlenstoffatome auf. Geeignete Aldehyde sind beispielsweise Acetaldehyd, Butyraldehyd, n-Capronaldehyd, Benzaldehyd und vorzugsweise Formaldehyd. Der Formaldehyd kann in monomerer Form, z.B. als technische wässrige Formaldehydlösung, beispielsweise als 20 bis 50 gew.%ige Lösung oder in polymerer Form, z.B. als Trioxan und insbesondere Paraformaldehyd, verwendet werden. Technische wässrige Formaldehydlösungen werden bevorzugt verwendet.

Im allgemeinen wird die Umsetzung ohne Zugabe von basischen Mitteln ausgeführt. Es ist jedoch auch möglich, die Äthinylierung in Gegenwart von basischen Mitteln durchzuführen. Als basische Mittel kommen beispielsweise Carbonsäuresalze, Carbonate, Hydroxyde der Erdalkali- oder Alkalimetalle in Betracht. Es seien hier beispielsweise genannt Kaliumformiat, Natriumacetat, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Magnesiumcarbonat, Calciumhydroxyd. Die basischen Mittel können beispielsweise in gelöster Form in der Reaktionsmischung angewendet werden.

Bei dem Verfahren wird der Ausgangsstoff mit dem niedrigeren Siedepunkt gasförmig und der Ausgangsstoff mit dem höheren Siedepunkt als Flüssigkeit zugeführt. Die Äthinylierungen werden im allgemeinen bei Temperaturen zwischen  $-10$  und  $120^{\circ}\text{C}$ , insbesondere zwischen  $-10$  und  $100^{\circ}\text{C}$  durchgeführt.

Im allgemeinen werden die Ausgangsstoffe im Molverhältnis von etwa 1 : 1 zur Reaktion gebracht. Es ist jedoch auch möglich, einen der beiden Ausgangsstoffe im Überschuß zu



verwenden, wobei zweckmäßig ein Molverhältnis der Ausgangsstoffe zwischen 1 : 1 und 1 : 10, insbesondere zwischen 1 : 1 und 1 : 3 aufrecht erhalten wird.

Bei der Anwendung des neuen Verfahrens auf die katalytische Hydrierung können die üblichen festen Hydrierkatalysatoren wie Platin-, Palladium-, Rhodium-, Ruthenium-, Nickel- oder Kobalt-Metalle, die zweckmäßig auf Trägermaterialien wie Tierkohle, Bariumsulfat, Calciumcarbonat, Kieselgel, Aluminiumoxid aufgebracht sind, verwendet werden. Nach dem neuen Verfahren können die üblichen katalytischen Hydrierungen ausgeführt werden, z.B. die Hydrierung von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Dreifachbindung zur entsprechenden Doppelbindung oder gesättigten Bindung, die Hydrierung der Doppelbindung, die Hydrierung von aromatischen zu cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffen, von Carbonylgruppen zu Hydroxylgruppen, von Nitrogruppen zu Aminogruppen, von Nitrilverbindungen zu Aminen, von Aminoxydgruppen zu Aminen, die Hydrogenolyse von Schutzgruppen, wie Benzylester- oder Benzyläthergruppen, die Hydrogenolyse von Säurechloriden zu Aldehyden.

Die Hydrierung kann in Abwesenheit von Lösungsmitteln durchgeführt werden. Es ist jedoch auch möglich, die Hydrierung in Gegenwart der für die katalytische Hydrierung gebräuchlichen Flüssigkeiten, wie Äthern, Estern, niederen aliphatischen Carbonsäuren, Alkoholen oder Wasser durchzuführen. Für die erfindungsgemäße katalytische Hydrierung können z.B. Temperaturen zwischen 10 und 300°C und Drücke zwischen Atmosphärendruck und 325 at angewendet werden. Es ist jedoch auch möglich, bei vermindertem Druck, z.B. 600 Torr, zu arbeiten.

#### Beispiel 1

Für die Umsetzung wurde eine druckfeste Füllkörpersäule (1) aus nicht rostendem Stahl mit einer Länge von 6 m und einem Durchmesser von 45 mm verwendet (vgl. Fig. 2). Die Füllkörpersäule war mit einem in Strängen von 3 mm Durchmesser und

2,5 bis 5 mm Länge geformten Trägerkatalysator gefüllt, dessen Analyse einen Gehalt an 85 Gew.% Kieselgel, 12 Gew.% CuO und 3 Gew.% Wismut ergab. Durch Leitung 11a wurde 1 l je Stunde 37 gew.%ige wäßrige Formaldehydlösung 11 und durch Leitung 9a 170 Normalliter je Stunde Acetylen 9 zugeführt. Durch Zuführung 12 wurde die im Kreis geführte Reaktionsflüssigkeit und durch Zuführung 13 das im Kreis geführte Acetylen-gas der Füllkörpersäule zugeführt. Nach Durchlaufen der Füllkörpersäule erfolgte im Abscheider 2 eine Trennung in Acetylenphase und flüssiges Reaktionsgemisch. 114 l je Stunde des flüssigen Reaktionsgemisches werden aus dem Abscheider durch Abführung 17 über Umlaufpumpe 3 und Durchflußmesser 6 sowie über den Umlaufkühler 5 im Kreis geführt. Ein Teil des flüssigen Reaktionsgemisches aus dem Abscheider 2 wird durch Abführung 14 als Reaktionsprodukt 15 entnommen. Das nicht umgesetzte Acetylen-gas wird in einer Menge von 750 NL je Stunde aus dem Abscheider 2 über Abführung 16, Umlaufpumpe 4 und Durchflußmesser 7 ebenfalls im Kreis geführt. Über Abführung 10a wird ein Teil des Kreislaufgases als Abgas 10 entnommen. Der Differenzdruck zwischen Zuführung zur Säule und Abführung von der Säule wird über den Differenzdruckmesser 8 gemessen und beträgt 1,2 atü. Bei einem Acetylendruck von 5 atü beträgt die Reaktionstemperatur in der Füllkörpersäule 105°C. Je Stunde werden 50 NL Abgas 10 entnommen. Aus dem Abscheider werden je Stunde 1,2 l Reaktionsprodukt 15 abgeführt, das einen Formaldehydgehalt von 10 Gew.% aufweist. Die Ausbeute an Butindiol beträgt, bezogen auf umgesetzten Formaldehyd, 97 % der Theorie. Der Umsatz an Formaldehyd beträgt 73 %. Während der Umsetzung unter den beschriebenen Bedingungen wird die ganze Füllkörpersäule von einem innigen Gemisch von Acetylen-gas und Reaktionsflüssigkeit durchströmt. In der beschriebenen Apparatur wurde unter Verwendung desselben Katalysators auch nach 60 Tagen kein Abfall in der Aktivität des Katalysators beobachtet.

Schaltete man dagegen Pumpe 6 für den Flüssigkeitsumlauf ab und benützt die Säule als Rieselturm, so verkrustete der Katalysator innerhalb kurzer Zeit und war bereits nach 24 Stun-

den völlig unwirksam.

### Beispiel 2

Für die Umsetzung wurde die in Beispiel 1 beschriebene Apparatur verwendet, in der hinter dem Umlaufkühler 5 zusätzlich noch ein Trenngefäß eingeschaltet war. Die in Beispiel 1 beschriebene Füllkörpersäule wurde mit einem in Strängen von 4 mm Durchmesser und 3 bis 8 mm Länge geformten Trägerkatalysator gefüllt, dessen Analyse einen Gehalt von 25 % Nickel und 75 % Kieselgel ergab. Durch die Leitung 11a wurde 1 l je Stunde Nitrobenzol und durch die Leitung 9a 650 Nl je Stunde Wasserstoff zugeführt. 1,1 Nm<sup>3</sup> je Stunde umgesetztes Wasserstoffgas und 130 l je Stunde flüssiges Reaktionsgemisch wurden analog zu Beispiel 1 im Kreis durch die Säule geführt. Der Wasserstoffdruck betrug 100 atü und die Reaktionstemperatur in der Füllkörpersäule 100°C. Je Stunde wurden 50 Nl Abgas entnommen. Der Differenzdruck zwischen dem oberen und dem unteren Ende der Säule betrug 1 atm. In dem hinter dem Umlaufkühler 5 eingeschalteten Trenngefäß schied sich das mitgerissene Reaktionswasser ab. Aus dem Abscheider wurden je Stunde 1,3 l Reaktionsprodukt (Wasser und Anilin) entnommen, das einen Nitrobenzolgehalt von 0,1 % aufwies. Die Ausbeute an Anilin betrug, bezogen auf umgesetztes Nitrobenzol, 99,9 %. Der Umsatz an Nitrobenzol lag bei 99,9 %. In der beschriebenen Apparatur wurde unter Verwendung desselben Katalysators auch nach 14 Tagen kein Abfall in der Hydrierleistung beobachtet.

Schaltete man dagegen Pumpe 6 für den Flüssigkeitsumlauf ab und benützte die Säule als Rieselturm, so stieg sofort die Temperatur in der Säule auf über 200°C an und man erhielt ein Gemisch von durchhydrierten und gecrackten Produkten.

### Beispiel 3

Man verwendet die in Beispiel 1 beschriebene Apparatur, wobei man jedoch die beschriebene Füllkörpersäule durch ein Glasrohr von 40 mm lichter Weite und 2 m Länge ersetzte. Dieses war mit 2,55 l eines Kontaktes gefüllt, der aus Strängen von

M

2 mm Durchmesser und 2 bis 6 mm Länge bestand und dessen Analyse einen Gehalt von 0,5 % Palladium und 99,5 % Kieselgel ergab. Durch Leitung 11 a wurde 1 l je Stunde einer 25 gew.-%igen Lösung von Trimethyl-p-benzochinon in Isobutylalkohol zugepumpt und durch die Leitung 9 a 50 Nl je Stunde Wasserstoff zugegeben. Im Flüssigkeitskreislauf wurden 120 l je Stunde, im Gaskreislauf 125 Nl je Stunde im Kreis geführt. Dabei stellte sich ein Differenzdruck von 220 Torr ein. Die Hydrierung wurde unter Normaldruck und bei einer Temperatur von 90°C durchgeführt. Je Stunde wurden 20 Nl Abgas entnommen. Aus dem Abscheider wurden 1,0 l Reaktionslösung je Stunde abgeführt, die einen Gehalt an Trimethylhydrochinon von 25 % hatte. Der Umsatz und Ausbeute betrugen praktisch 100 % der Theorie.

Schaltete man dagegen die Umlaufpumpe ab und benützte die Säule als Rieselturm, so färbte sich die anfangs wasserklar ablaufende Lösung von Trimethylhydrochinon innerhalb von 3 Stunden infolge Chinhydronbildung braun bis schwarz.

Abhängigkeit der Druckdifferenz  $\Delta p$  von der Flüssigkeitsbelastung F der Füllkörpersäule:

Zur Messung der Abhängigkeit der Druckdifferenz  $p$  von der Flüssigkeitsbelastung der Füllkörpersäule F wurde die folgende Apparatur (vgl. Fig. 3) verwendet: Ein 130 cm langes Glasrohr 1 mit einer lichten Weite von 45 mm ist auf eine Länge von 120 cm mit Glaskugeln von 3 mm Durchmesser gefüllt. Die Glaskugeln werden am unteren Ende der Säule durch ein Sieb mit einer Maschenweite von 1,5 mm festgehalten. Die Ausflußöffnung weist einen Querschnitt auf, der größer ist als der zwischen den Kugeln zur Verfügung stehende freie Querschnitt, so daß sich kein zusätzlicher Druck durch den Stau von Gas und Flüssigkeit in der Ausflußöffnung ausbilden kann. Die Messung der eintretenden Gas- und Flüssigkeitsmengen erfolgt durch die Rotameter 7 und 6. Die Druckdifferenz  $\Delta p$  wird im Manometer 8 gemessen. Zur Messung der Druckdifferenz  $\Delta p$  wurde jeweils die Wasserstoffmenge (9) konstant gehalten und die Flüssigkeitsbelastung F langsam gesteigert, wobei als Flüssigkeit Wasser verwendet wurde. Die Abhängigkeit der Druckdifferenz  $\Delta p$  von der Flüssigkeitsmenge F bei verschiedenen, für jede Versuchsreihe jedoch konstant gehaltenen Gasmengen wird in Fig. 1 dargestellt.

109810/2199

Patentansprüche

1. Verfahren zur Durchführung von exothermen Reaktionen zwischen einem Gas und einer Flüssigkeit in Gegenwart fester Katalysatoren durch Hindurchleiten des Gases und der Flüssigkeit im Gleichstrom durch ein Füllkörper enthaltendes, vorzugsweise langgestrecktes Reaktionsgefäß, dadurch gekennzeichnet, daß man Gas und Flüssigkeit in der Weise durch das Füllkörper enthaltende Reaktionsgefäß hindurchleitet, daß die Belastung des Reaktionsgefäßes durch die Flüssigkeit in dem Bereich liegt, der bei jeweils konstanter Gasbelastung des Reaktionsgefäßes und steigender, im Rieselbereich beginnender Flüssigkeitsbelastung einerseits durch den Beginn eines plötzlichen zunächst zunehmend steileren Anstieges der Druckdifferenz  $\Delta p$  zwischen Zuführung der Flüssigkeit zum Reaktionsgefäß und Abführung der Flüssigkeit aus dem Reaktionsgefäß und nach Durchlaufen des Bereiches mit steigender Flüssigkeitsbelastung andererseits durch den Beginn der Zone der pulsierenden Strömung, die durch das Auftreten von durch Pulsationen hervorgerufenen Schwankungen der Druckdifferenz  $\Delta p$  gekennzeichnet ist, begrenzt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Gas und Flüssigkeit in Form der Übergangsströmung, wie sie in A.I.Ch.E. Journal Band 10 (1964), Seiten 952 bis 953 beschrieben ist, durch das Füllkörper enthaltende Reaktionsgefäß hindurchleitet.
3. Verfahren nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man es auf Reaktionen anwendet, zu deren Durchführung ein enger Temperaturbereich einzuhalten ist.
4. Verfahren nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man es auf die Herstellung von Alkinolen und/oder Alkindiolen durch Umsetzung von Acetylenen mit Aldehyden in Gegenwart von Schwermetall-Acetylid und gegebenenfalls in Gegenwart von basischen Mitteln anwendet.

5. Verfahren nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet,  
daß man es auf die katalytische Hydrierung anwendet.

Zeichn.

Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG

*he*

**A**  
Leerseite

12 g 4-01 AT: 16.08.1969 OT: 04.03.1971

- A5 -

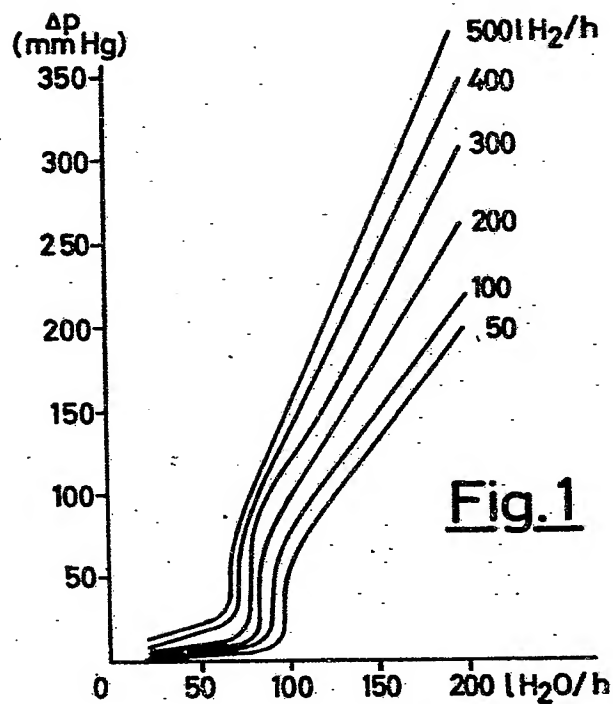


Fig.1

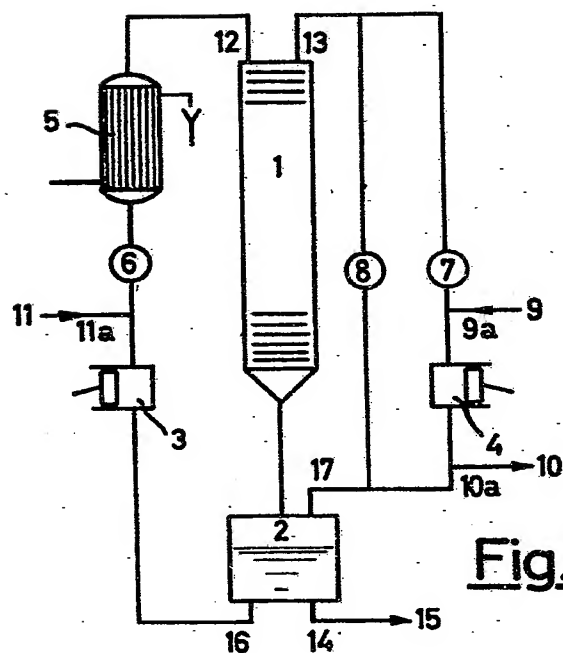


Fig.2

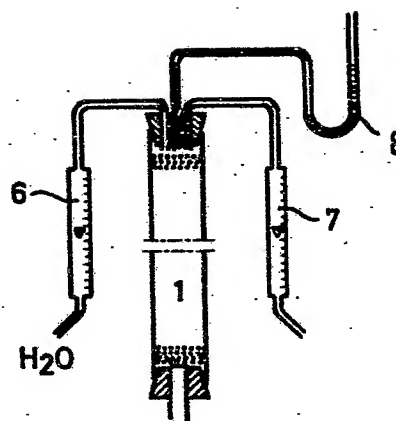


Fig.3